

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181448 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.

C10G 65/02
B01J 23/88
B01J 27/053
C10G 35/085
C10G 45/06
C10G 45/10
C10G 45/60
C10G 45/62
C10G 69/08

(21) Application number: **09357561**

(22) Date of filing: **25 . 12 . 97**

(71) Applicant: **COSMO SOGO KENKYUSHO**
KK COSMO OIL CO LTD

(72) Inventor: **MIZUNO KUNIHICO**
KIMURA TAKAO
KAWAMURA TAKAHIRO
DODA MASAHIKO
OOSHIO NORIYASU

(54) **ISOMERIZATION OF LIGHT HYDROCARBON OIL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an isomerization process for a light hydrocarbon oil with simpler installation more economically than the conventional process.

SOLUTION: This isomerization process has two steps of a preliminary treatment and a continuous following isomerization reaction. In the preliminary treatment, a light hydrocarbon oil is catalytically hydrogenated to

convert the organic sulfur components in the light hydrocarbon oil to hydrogen sulfide so that the content of organic sulfur component may be reduced to ≤ 30 mass ppm. The isomerization process is carried out in the presence of a solid superacid catalyst at 190-300°C, under a total pressure of 1-50 kg/cm² at a H₂/oil ratio of 180-1,800 liter/liter and LHSV of 2-10 hr⁻¹ to isomerize the light hydrocarbon oil containing the converted hydrogen sulfide.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181448

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 1 0 G 65/02		C 1 0 G 65/02
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88 Z
	27/053	27/053 Z
C 1 0 G 35/085		C 1 0 G 35/085
	45/06	45/06 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-357561

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦四丁目9番25号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 水野 邦彦

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72) 発明者 木村 孝夫

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 大澤 斌 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽質炭化水素油の異性化方法

(57) 【要約】

【課題】 従来に比べて、簡単な設備により、経済的に軽質炭化水素油を異性化する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の軽質炭化水素油の異性化方法は、前処理工程と、前処理工程に連続して実施する異性化反応工程との二つの工程を備えている。前処理工程は、軽質炭化水素油に水素化処理を施して、有機硫黄成分の含有率を30質量ppm以下になるように、軽質炭化水素油中の有機硫黄成分を硫化水素に転化する。異性化反応工程は、固体超強酸触媒の存在下で、190～300℃の温度範囲、1～50kg/cm²gの全圧力、H₂/油比が180～1800リットル/リットル及びLHSVが2～10hr⁻¹の条件で、転化した硫化水素を含有したままの軽質炭化水素油を異性化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽質炭化水素油に水素化処理を施して、有機硫黄成分の含有率が30質量ppm以下になるように、軽質炭化水素油中の有機硫黄成分を硫化水素に転化する前処理工程と、

固体超強酸触媒の存在下で、190～300℃の範囲の温度、1～50kg/cm²gの範囲の圧力、180～1800リットル／リットルの範囲のH₂／油比、及び2～10hr⁻¹の範囲のLHSVの条件で、転化した硫化水素を含有したままの軽質炭化水素油を異性化する異性化反応工程とを備えていることを特徴とする軽質炭化水素油の異性化方法。

【請求項2】 固体超強酸触媒が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズから選択された少なくとも1種類の周期律表IV族金属の水酸化物又は酸化物及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物のうちの少なくとも一方からなる担体に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択された少なくとも1種類の周期律表VII族金属と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒であることを特徴とする請求項1に記載の軽質炭化水素油の異性化方法。

【請求項3】 担体がジルコニウムの水酸化物又は酸化物であって、周期律表VIII族金属が白金であることを特徴とする請求項1又は2に記載の軽質炭化水素油の異性化方法。

【請求項4】 軽質炭化水素油のASTM蒸留温度が25～110℃であることを特徴とする請求項1から3のうちのいずれか1項に記載の軽質炭化水素油の異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軽質炭化水素油の異性化方法に関し、更に詳細には、従来の方法に比べて簡単な設備で経済的に軽質炭化水素油を異性化する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 軽質炭化水素油の異性化は、石油精製工業及び石油化学工業で従来から多用されている有機合成化学上の重要な技術である。例えば、鎖状骨格を有し、常温で液状のn-パラフィンを経過して、分岐鎖のあるiso-パラフィンに転化することにより、自動車や航空機の燃料油のオクタン価の向上に必要なオクタン価の高いブレンド基材を製造したり、またメチルシクロペンタン等の環状化合物を経過してシクロヘキサンに転化し、有機工業原料として有効に利用したりしている。特に、自動車及び航空機のエンジンの高性能化に伴い、燃料として使用されるガソリンには、高いオクタン価が要求される。ガソリンのオクタン価を向上させる方法には、従来、鉛系オクタン価向上剤を添加する方法及びオクタン価の高いブレンド材、例えば芳香族炭化水素を多

量にブレンドする方法がある。しかし、鉛系オクタン価向上剤の添加は公害問題の発生のために禁止され、またガソリン中の芳香族炭化水素の濃度が高いと、排ガス中の芳香族炭化水素の濃度が高くなって、環境対策上好ましくない。

【0003】そこで、異性化によるオクタン価の向上が、益々、重要になっている。ところで、異性化によりオクタン価を向上させることは、技術的に見て容易なことではなく、例えば80のオクタン価のガソリン基材を81のオクタン価に1だけ向上させることも、技術的には極めて難しかった。そのため、軽質炭化水素油の異性化方法は、従来より数多くの研究がなされ、その反応に用いられる触媒として種々の触媒が開示されているが、その中で最も有用な異性化触媒として、固体超強酸触媒が挙げられる。

【0004】Pt/ZrO₂/SO₄からなる固体超強酸触媒を始めとする固体超強酸触媒は、種々の利点を有する。例えば、400℃以下の反応温度で高い異性化活性を有し、しかも触媒の調製及び取り扱いが容易であり、また水分等への耐久性も比較的強いので、軽質炭化水素油の異性化に際し、脱水等の前処理を省略することができる。しかし、水素添加して脱硫処理する、いわゆる水素化処理を施していない、高濃度に硫黄化合物を含む軽質炭化水素油を固体超強酸触媒層に通油すると、固体超強酸触媒は硫黄によって被毒して、比較的短時間で触媒活性を失うという問題があった。そのために、高濃度に硫黄を含む軽質炭化水素油を水素化することなく、そのまま異性化することは困難であった。

【0005】そこで、従来の軽質炭化水素油の異性化方法では、図5に示すように、先ず、原料油となる軽質炭化水素油に水素化処理を施す。水素化処理では、それぞれ昇圧した水素ガスと軽質炭化水素油とを合流させて加熱炉32により反応温度に升温し、水素化反応触媒層を収容した水素化反応塔34に軽質炭化水素油を通油して、軽質炭化水素油に水素化処理を施して軽質炭化水素油中の硫黄成分を硫化水素に転化する。続いて、水素化反応塔34から流出した、硫化水素を含む軽質炭化水素油を熱交換器又は冷却器36で冷却して気液分離槽38に送り、軽質炭化水素油と硫化水素とを分離し、硫化水素を除去する。硫化水素を除去する際、水素ガスも大部分軽質炭化水素油から分離する。次いで、気液分離槽38から出た軽質炭化水素油を蒸留塔40で蒸留して軽質ガス成分を分離して調製し、蒸留塔40の塔底から出る軽質炭化水素油を異性化反応工程の原料油とする。更に、蒸留塔40の塔底から得た軽質炭化水素油を昇圧し、更に水素ガスを送入して混合流とし、その混合流を加熱炉42で反応温度に加熱して、固体超強酸触媒層を収容した異性化反応塔44に原料油の軽質炭化水素油を通油して、軽質炭化水素油を異性化する。従来の異性化工程の条件は、圧力30kg/cm²g、H₂／油比370

(リットル/リットル)、反応温度185℃以上である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の軽質炭化水素油の異性化方法は、軽質炭化水素油の異性化処理の前処理として、水素化処理による硫化水素転化工程に加えて、硫化水素を分離、除去する工程及び硫化水素を分離した軽質炭化水素油を蒸留して原料油として調製する工程を実施しているために、プロセスが複雑になり、次のような問題があった。

1) 硫化水素の分離、除去工程及び原料油調製工程の実施に必要な設備、例えば気液分離槽及び蒸留塔等の大規模な設備が必要になり、更に、その設備の運転に要する要員及びスチーム、冷却水等のユーティリティが必要になる。その結果、設備費及び運転費が高み、軽質炭化水素油の異性化コストが増大する。

2) 硫化水素を分離、除去する工程を実施しているために、水素化反応塔から出た硫化水素を含む軽質炭化水素油を一旦冷却することが必要になる。その結果、軽質炭化水素油の異性化工程では、原料油を加熱して所定の異性化反応温度に昇温する必要があるが生じるので、熱エネルギー消費が大きかった。

3) また、硫化水素を分離、除去する際、水素ガスも分離されるので、異性化工程で改めて軽質炭化水素油に水素ガスを送入する必要があるが生じ、水素ガスのコストが増大するという問題もあった。

【0007】そこで、本発明の目的は、従来に比べて、簡単な設備により経済的に軽質炭化水素油を異性化する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、様々な実験の結果、触媒によって一概に言えないが、従来の異性化反応温度より少なくとも5～20℃程度高い温度で異性化することにより、硫化水素は固体超強酸触媒の触媒毒として働かないことを見出し、本発明方法を完成するに至った。上記目的を達成するために、本発明に係る、軽質炭化水素油の異性化方法は、軽質炭化水素油に水素化処理を施して、有機硫黄成分の含有率が30質量ppm以下になるように、軽質炭化水素油中の有機硫黄成分を硫化水素に転化する前処理工程と、固体超強酸触媒の存在下で、190～300℃の範囲の温度、1～50kg/cm²gの範囲の圧力、180～1800リットル/リットルの範囲のH₂/油比、及び2～10hr⁻¹の範囲のLHSVの条件で、転化した硫化水素を含有したままの軽質炭化水素油を異性化する異性化反応工程とを備えていることを特徴としている。

【0009】本発明方法で、「転化した硫化水素を含有したまま」とは、異性化反応工程に移行する際、軽質炭化水素油が、軽質炭化水素油中の有機硫黄を水素化処理して転化した硫化水素を分離することなく同伴して

いることを意味する。

【0010】本発明方法では、転化した硫化水素を含有したまま軽質炭化水素油を異性化することができるので、次のような利点を有する。

(1) 従来のように、硫化水素を分離するために水素化処理した軽質炭化水素油を一旦冷却し、次いで異性化反応のために再び昇温するというような無駄がないこと、

(2) 従来の方法では、軽質炭化水素油から硫化水素を分離する際に同時に水素ガスが分離していたが、硫化水素を分離する必要がないので、従来のように、異性化に当たって改めて水素ガスを送入する必要がないこと、及び(3) 水素化処理した高圧の軽質炭化水素油をそのまま異性化反応工程に移送できるので、従来のように硫化水素を分離する際に一旦降圧し、次いで異性化反応工程に軽質炭化水素油を移送するに当たって再び昇圧するというような無駄がないことである。以上のことから、水素ガス費用、熱エネルギー費用及び動力費用が大幅に低減する。

【0011】本発明方法では、前処理工程の圧力及びH₂/油比を、それぞれ、1～50kg/cm²g及び180～1800リットル/リットルにすることにより、特に、前処理工程の圧力及びH₂/油比をそれぞれ異性化工程の圧力及びH₂/油比と同じ値にすることにより、軽質炭化水素油を前処理工程から異性化反応工程に移行するに当たって、水素ガスを送入する必要もなく、また、昇圧する必要もなく、温度制御のみになり、無駄な熱エネルギー費用及び動力費用が低減する。

【0012】原料油

本発明方法で異性化の原料油は、軽質炭化水素油であって、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサから分離したライトナフサ、又はライトナフサにマロックス処理を施したものが好ましい。特に、好適な軽質炭化水素油は、そのASTM蒸留温度が25～110℃、好ましくは25～100℃のライトナフサである。また、有機硫黄の含有量は、100～1000質量ppm、好ましくは140～700質量ppmである。

【0013】水素化処理工程

水素化処理工程では、水素化触媒の存在下で、原料油中の有機硫黄を水素化して硫化水素に転化する。本発明方法で使用する水素化触媒は、既知の水素化触媒であって、具体的には、無機質担体に、活性金属としてCo、Ni、Mo金属等を担持した水素化触媒で、Co/Mo系、Ni/Mo系、Ni/Co/Mo系の水素化触媒を挙げることができる。水素化処理条件は、軽質炭化水素油中の硫黄分を30質量ppm以下にすることができる限り、既知の水素化処理条件を適用でき、例えば、以下のような条件である。

反応温度 : 160～300℃、好ましくは180～250℃

反応圧力 : $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$

H_2 / 油比 : $180 \sim 1800 \text{ L/L}$ 、好ましくは $180 \sim 900 \text{ L/L}$

LHSV : $2 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $2 \sim 6 \text{ hr}^{-1}$

尚、 H_2 / 油比とは、水素ガスの流量（リットル（標準状態）／単位時間）／軽質炭化水素油の流量（リットル／単位時間）であって、水素ガスの軽質炭化水素油に対する混合比率を示し、LHSVとは、〔軽質炭化水素油の容積流量（ m^3 / hr ）〕／〔反応塔に充填された触媒の容積（ m^3 ）〕を言う（以下も同様）。

【0014】有機硫黄

本発明方法で有機硫黄とは、硫化水素以外の硫黄化合物、例えば、メルカプタン化合物（ R-SH ）、スルフィド化合物（ R-S-R ）等を言う。具体的には、メルカプタン化合物としては、プロピルメルカプタン（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{-SH}$ ）、スルフィド化合物としては、エチルメチルスルフィド（ $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ ）が挙げられる。前処理工程を経た軽質炭化水素油中の有機硫黄成分の含有率を30質量ppm以下にすることにより、異性化反応触媒の触媒活性維持期間を従来の異性化方法における異性化反応触媒の触媒活性維持期間とほぼ同じ長さにすることができる。

【0015】異性化工程

水素化処理された、硫化水素含有の軽質炭化水素油は、異性化装置に導入され、異性化反応を行う。異性化反応条件の条件は、以下の通りである。

反応温度 : $190 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $195 \sim 250^\circ\text{C}$ 、

反応圧力 : $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$

H_2 / 油比 : $180 \sim 1800 \text{ L/L}$ 、好ましくは $180 \sim 900 \text{ L/L}$

LHSV : $2 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $2 \sim 6 \text{ hr}^{-1}$

反応温度が 190°C より低いと、異性化触媒の触媒寿命が短くなり、一方、 300°C 以上では軽質炭化水素油の分解が進んで、異性化軽質炭化水素油の収率が低下する。反応温度の下限は、従来の軽質炭化水素油の異性化処理の際の反応温度より少なくとも $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 高い。反応温度を除く、反応圧力、 H_2 / 油比及びLHSVは、従来の軽質炭化水素油の異性化反応と同じ条件である。

【0016】異性化反応触媒

本発明の異性化工程で用いる異性化反応用触媒として、好適には、 $\text{Pt/SO}_4/\text{ZrO}_2$ 系固体超強酸触媒を始めとする固体超強酸触媒を使用する。本明細書で、固体超強酸触媒とは、超強酸として定義される100%硫酸より強い酸の性質を有し、熱力学的平衡上有利な低温でのパラフィン類の骨格異性化反応を室温においてさ

進行させるような性質を有する超強酸を担持させた触媒であって、酸強度が100%硫酸以上の強さを有し、通常、ハメット酸度関数で100%硫酸の $\text{H}_0 = -11.93$ 以下の固体触媒を言う。例えば、 SbF_5 、 BF_3 等の超強酸性を有する化合物を担持させた触媒、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物を硫酸処理して得た触媒、フッ素化スルホン酸樹脂等を固体超強酸触媒の例として挙げるができる。

【0017】固体超強酸触媒の組成物は、周期律表IV族またはIII族から選択された少なくとも1種類の金属の水酸化物又は酸化物からなる担体に、周期律表VIII族、VIIA族、VIA族、及びIB族から選択された少なくとも1種類の金属（以下、特定金属と言う）と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒である。ここで特定金属または金属化合物は、いずれも通常の含浸法、イオン交換法等の手法にて担体上に担持させることが可能である。特定金属の好ましい具体例としては、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、鉄、マンガン、クロム、銀、及び銅を挙げることができる。特定金属の含有量は、担体100質量部に対して0.01～10質量部が好ましい。この理由は、0.01質量部以下では、上記金属の触媒活性効果が小さく、触媒活性の安定性が不十分であり、10質量部を越えると、酸強度が低下し、異性化反応の異性化率が低下するからである。また、硫酸根としては、例えば0.01～10N、好ましくは0.1～5Nの硫酸、0.1～10モル濃度の硫酸アンモニウム等を、硫酸根の前駆物質としては、例えば硫化水素、亜硫酸ガス等の触媒焼成処理後に硫酸根を生成する物質を、それぞれ使用できる。

【0018】好適には、固体超強酸触媒が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズから選択された少なくとも1種類の周期律表IV族金属の水酸化物又は酸化物及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物のうちの少なくとも一方からなる担体に、特定金属としてニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択された少なくとも1種類の周期律表VIII族金属と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒である。更に好適には、担体がジルコニウムの水酸化物又は酸化物であって、周期律表VIII族金属が白金である。

【0019】本発明方法で使用する固体超強酸触媒の調製法については、特に限定はされない。即ち、特定金属及び硫酸根の担持方法は、いかなる方法で行ってもよく、一例をあげれば、担体上にVIII族金属を導入した後硫酸根を含有する処理剤にて処理を行い、焼成安定化することによって固体超強酸触媒を調製することができる。特定金属として白金を例に挙げれば、塩化白金酸、テトラアンミン白金錯体などの水溶液に担体を浸漬することにより担持させることができ、担持後は硫酸根含有処理剤等による処理を行う。その際、硫酸根を含有する

処理剤として、0.01~10N、好ましくは0.1~5Nの硫酸、0.1~10モル濃度の硫酸アンモニウム等を触媒質量に対して1~10倍の量を使用する。また、これに限らず、硫化水素、亜硫酸ガス等の触媒焼成処理の後に硫酸根を生成するような処理剤を用いても、同様の効果をあげることができる。また、硫酸根含有処理剤等による処理を施した後、450~800℃、好ましくは500~700℃の温度の酸化雰囲気下で、0.5~10時間、焼成安定化処理する。以上の処理により、異性化反応触媒として、強酸性を示す固体超強酸触媒を得ることができる。なお、触媒の焼成安定化処理を還元雰囲気で行うのは、特定金属又は特定金属の化合物上で、硫酸根の結合状態の変化或いは還元分解等と思われる現象によって、触媒活性が低下するので、好ましくない。

【0020】本反応に使用する前に、固体超強酸触媒の触媒活性の安定化、すなわち、担持金属化合物の金属への還元、強酸点の活性化のために、固体超強酸触媒に前処理を施すことが好ましい。前処理の条件は、固体超強酸触媒の通常の前処理条件であって、例えば固体超強酸触媒を100~500℃の温度で1~5時間維持して乾燥し、次いで100~400℃の温度で還元処理を行う。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、実施形態例を挙げ、添付図面を参照して、本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。

実施形態例

本実施形態例は、本発明に係る軽質炭化水素油の異性化方法の実施形態の一例であって、図1は本実施形態例の軽質炭化水素油の異性化方法を実施する異性化装置のフローシートである。本実施形態例の異性化装置10は、基本的には、図1に示すように、水素化処理工程を実施する前処理装置12と、前処理装置12に接続して、異性化反応工程を実施する異性化装置本体14とから構成されている。前処理装置12は、所定反応圧力に昇圧された軽質炭化水素油と水素ガスとの混合流体を所定反応温度に昇温する加熱炉16と、水素化反応触媒層を収容し、水素化反応を行って有機硫黄を硫化水素に転化する水素化反応塔18とを備えている。異性化装置本体14は、水素化反応塔18から流出した硫化水素含有の軽質炭化水素油を所定反応温度に加熱する加熱炉20と、異性化反応触媒層を収容する異性化反応塔22を有し、水素化反応塔18から流出した硫化水素含有の軽質炭化水素油から硫化水素を分離することなく、軽質炭化水素油を直接受け入れて異性化処理する。

【0022】本実施形態例の軽質炭化水素油の異性化方法では、先ず、前処理装置12によって前処理工程を実施する。前処理工程では、1~50kg/cm²gの圧力に昇圧された軽質炭化水素油に、H₂/油比が180~18

00リットル/リットルになるように水素ガスを送入して、加熱炉16で160~300℃の範囲の温度に昇温する。次いで、LHSVが2~10hr⁻¹になるような軽質炭化水素油の流量で、軽質炭化水素油と水素ガスとの昇温された混合流体を水素化反応塔18に導入する。これにより、前処理工程では、軽質炭化水素油中の有機硫黄は、水素化されて硫化水素に転化し、その含有率が30質量ppm以下になる。次いで、前処理工程を経た軽質炭化水素油に対して異性化装置14本体により異性化工程を実施する。異性化反応工程では、水素化反応塔18から流出した硫化水素含有の軽質炭化水素油を加熱炉20で190~300℃に昇温し、次いで異性化反応塔22に導入して、異性化する。尚、異性化反応塔22には、異性化反応触媒として、固体超強酸触媒が、2~10hr⁻¹のLHSVになるように、充填されている。

【0023】本発明方法を評価するために、水素化反応塔及び異性化反応塔に触媒容量が50~100mlの固定床流通式反応器を用いて、基本的には実施形態例の異性化装置10と同じ構成の試験装置を作製し、実験例1~3と比較実験例1~4を行った。

【0024】実験例1

実験例1では、原料油の軽質炭化水素油、水素化反応触媒及び異性化反応触媒として、次に示すものを使用し、以下の条件で水素化反応及び異性化反応を行った。

1) 原料油

原料油名	：ライトナフサー I	
ASTM蒸留性状	：IBP	28.0℃
	10%	35.0℃
	50%	47.5℃
	90%	75.5℃
	95%	83.0℃
	EP	91.0℃

有機硫黄含量	：310質量ppm
i-C ₅ の含量	：19.66質量%
n-C ₅ の含量	：28.08質量%
2,2DMC ₃ の含量	：0.08質量%
その他	：52.18質量%
異性体率	：41.28%

尚、2,2DMC₃は2,2-ジメチルプロパンを意味する。

【0025】ここで、異性体率(%)とは、原料油中の炭素数5の成分を分析して、それぞれの質量%、i-C₅、2,2DMC₃、及びn-C₅を求め、次の式で求めた数値である(以下も、同様である)。

$$\text{異性体率}(\%) = (i-C_5 + 2,2DMC_3) / (i-C_5 + 2,2DMC_3 + n-C_5) \times 100$$

【0026】2) 水素化反応触媒

触媒名 : Co/Mo系水素化反応触媒(日揮ユニバーサル製、商品名S-12H)

CoOの含量 : 16.5% (酸化物換算)

MoOの含量 : 4.5% (酸化物換算)

担体 : γ -Al₂O₃

3) 異性化反応触媒

触媒名 : Pt/SO₄/ZrO₂ 系固体超強酸触媒

Ptの含量 : 0.50質量%

SO₄の含量 : 4.6質量% (Sの含量: 1.87質量%)

担体 : ZrO₂

再生処理の回数: 4回

固体超強酸触媒は、異性化反応に供する前に次のようにして前処理を行った。前処理では、先ず、固体超強酸触媒を電気炉に入れ、空気気流中で450℃に12時間維持して、乾燥処理を施した。次いで、固体超強酸触媒を固定床流通式反応器に充填した後、常圧下の水素気流中で300℃に3時間維持して還元処理を施した。また、使用した固体超強酸触媒は、新たに調製した触媒ではなく、既に異性化反応に供した触媒であって、触媒活性の低下に伴い、4回の再生処理を施して繰り返し、異性化

【0027】4) 水素化反応条件

*

*反応温度 : 230℃

反応圧力 : 30kg/cm²g

LHSV : 2.9

H₂/油比 : 370リットル/リットル

有機硫黄の含量: 3質量ppm

5) 異性化反応条件

反応温度 : 198℃

反応圧力 : 30kg/cm²g

LHSV : 2.9

10 H₂/油比 : 370リットル/リットル

【0028】実験結果

異性化反応の反応経過時間毎に異性化反応塔から試料をサンプリングして、炭素数5の成分を分析して、それぞれの容積%、i-C₅、2,2DMC₅、及びn-C₅を求め、前述の式に従って異性体率を算出した。得た異性体率は、図2と表2に示す通りである。また、表1には、実験例1、2及び比較実験例1、2の水素化反応条件を示している。実験例1では、表2に示す通り、反応経過時間が118時間の時点でも、異性体率は53.94%であって、従って、原料油との差は、12.66%であった。

【表1】

	実験例1	実験例2	比較実験例1	比較実験例2
有機硫黄分 質量ppm	3	20	40	100
反応温度 ℃	230	180	145	125
反応圧力 kg/cm ² g	30	←	←	←
LHSV	2.9	←	←	←
H ₂ /OIL リットル/リットル	370	←	←	←

【表2】

反応時間(h)	異性化軽質炭化水素油の異性体率 (%)			
	実験例 1	実験例 2	比較実験例 1	比較実験例 2
0	56.16		51.85	48.87
1	55.94			
2	55.76			
3		54.61		
3.5		53.99		
4		53.78	52.03	
4.5		53.75	51.80	
5				47.75
5.5		53.73	51.40	
6				46.02
6.5		53.66	51.13	
7		53.59		
7.5			50.60	
8.5		53.30	50.74	
15	55.17			
23			46.08	
23.5				40.85
25		52.24		
53			41.24	
60		51.33		
76			41.00	
77		50.36		
112	54.23			
116	53.91			
118	53.94			

【0029】実験例2

水素化反応処理で反応温度を180℃に設定して有機硫黄の含量率を20質量ppmしたこと以外は、実験例1と同様にして実験を行って実験例2とした。実験例1と同様にして、反応経過時間毎の実験例2の異性体率を求め、図2と表2に示した。実験例2では、反応経過時間が77時間の時点で、異性体率は50.36%であって、原料油との差は、9.08%であった。

【0030】比較実験例1及び2

水素化反応処理で反応温度を145℃及び125℃に設定して、それぞれ、有機硫黄の含有率を40質量ppm及び100質量ppmしたこと以外は、実験例1と同様にして実験を行って比較実験例1及び2とした。実験例1と同様にして、反応経過時間毎の比較実験例1及び2の異性体率を求め、それぞれ、図2及び表2に示した。比較実験例1では、反応経過時間が76時間の時点で、異性体率は41.00%、また、比較実験例2では、反応経過時間が23.5時間の時点で、異性体率は40.85%であって、両者とも、原料油との差は、殆ど無かつ

た。

【0031】実験例3

実験例3では、原料油として次に示す軽質炭化水素油を使用し、水素化反応では、実験例1と同じ水素化反応触媒と反応条件を使用し、異性化反応では、実験例1と同じ異性化反応触媒であるものの、再生触媒ではなく、触媒調製し、触媒に前処理を施した状態の新しい触媒を使用し、次の異性化反応条件で実験を行った。

40 1) 原料油

原料油名 : ライトナフサー I I

ASTM蒸留性状 : IBP	28.0℃
10%	35.0℃
50%	48.0℃
90%	75.5℃
95%	83.0℃
EP	90.5℃

有機硫黄含量 : 428質量ppm

i-C₅の含量 : 16.84質量%

50 n-C₅の含量 : 20.38質量%

2,2-DMC₃の含量: 0.05質量%
 その他 : 62.73質量%
 異性体率 : 45.32%

【0032】2) 水素化反応条件

反応温度 : 230℃
 反応圧力 : 30kg/cm²g
 LHSV : 2.9
 H₂/油比 : 370リットル/リットル
 有機硫黄の含量: 3質量ppm

3) 異性化反応条件

反応温度 : 196℃
 反応圧力 : 30kg/cm²g

* LHSV : 2.9

H₂/油比 : 370リットル/リットル

【0033】実験例1と同様にして、反応経過時間毎の異性体率を求め、それぞれ、図3と表4に示した。尚、表3には、実験例3及び比較実験例3、4の異性化反応条件を示した。実験例3では、反応経過時間が461時間の時点で、異性体率は60.5%であって、原料油との差は、15.2%であった。尚、表5には、実験例3、及び比較実験例3、4の各反応経過時間での異性化された軽質炭化水素油中の2,2-DMC₃、i-C₅及びn-C₅の質量%を示している。

* 【表3】

	実験例3	比較実験例3	比較実験例4
反応温度 ℃	196	183	222
反応圧力 kg/cm ² g	30	←	←
LHSV	2.9	←	←
H ₂ /OIL リットル/リットル	370	←	←

【表4】

【表5】

反応時間(h)	異性化軽質炭化水素油の異性体率(%)		
	実験例3	比較実験例3	比較実験例4
3.0		53.4	
4.0		47.9	
4.5	73.6		
5.0		44.0	
7.0			65.7
30.5	71.5		
32.5			60.6
45.0	71.2		
50.0	69.9		
51.0			58.0
70.0	69.2		
74.0	69.6		
79.5			53.0
94.0	69.4		
98.5	68.3		
102.0	68.3		
118.0	66.7		
121.0			49.0
125.0			49.0
190.0	67.0		
194.5	66.5		
197.5	66.1		
214.0	69.7		
221.0	66.3		
238.0	65.4		
242.5	65.9		
252.0	65.4		
265.0	64.9		
286.0	65.4		
293.0	64.8		
360.0	63.7		
362.0	63.9		
365.5	63.5		
382.5	61.8		
386.0	62.1		
390.0	62.4		
406.0	62.2		
413.5	61.7		
431.9	62.6		
437.7	61.7		
454.0	60.6		
458.0	60.6		
461.0	60.5		

10

20

30

単位:質量%

反応時間 (h)	実験例3			比較実験例3			比較実験例4		
	22DMC3	i-CS	n-CS	22DMC3	i-CS	n-CS	22DMC3	i-CS	n-CS
3.0				0.039	23.750	20.760			
4.0				0.038	21.240	23.150			
4.5	0.050	32.860	11.790						
5.0				0.036	19.330	24.680			
7.0							0.043	29.380	15.350
30.5	0.039	31.490	12.580						
32.5	0.040	31.800	12.900				0.040	27.110	17.680
45.0									
50.0	0.030	29.550	12.740						
51.0							0.035	25.310	18.300
70.0	0.040	30.960	13.770						
74.0	0.030	30.420	13.300						
79.5							0.035	23.450	20.760
94.0	0.039	31.270	13.760						
98.5	0.033	29.460	13.670						
102.0	0.033	29.260	13.590						
118.0	0.035	29.280	14.620						
121.0							0.033	21.260	22.130
125.0							0.032	21.220	22.150
180.0	0.031	28.080	13.860						
194.5	0.035	29.100	14.680						
197.5	0.034	28.750	14.780						
214.0	0.036	32.940	14.350						
221.0	0.033	28.830	14.650						
238.0	0.038	28.990	15.380						
242.5	0.041	29.480	15.280						
262.0	0.036	28.740	15.240						
285.0	0.031	27.660	14.960						
286.0	0.036	29.090	15.430						
293.0	0.033	27.670	15.060						
360.0									
382.0	0.034	27.700	15.690						
385.5	0.033	27.280	15.720						
382.5									
386.0	0.033	26.430	16.120						
380.0	0.034	27.050	16.300						
406.0	0.037	27.640	16.810						
413.5	0.031	28.030	16.180						
431.9	0.038	27.630	16.540						
437.7	0.037	27.180	16.930						
454.0	0.038	28.640	17.350						
458.0									
461.0	0.035	26.470	17.300						

【0034】比較実験例3及び4

実験例3と同じ原料油を使用して水素化反応処理を施すことなく、かつ異性化反応温度を183℃及び222℃で行ったことを除いて、実験例3と同様にして異性化反応行なって比較実験例3及び4とした。実験例1と同様にして、反応経過時間毎の異性体率を求め、それぞれ、図3と表4に示した。比較実験例3及び4では、それぞれ40え、反応経過時間が5時間及び125時間で、異性体率がほぼ原料油と同じになり、触媒活性が低下により異性化反応の進行が停止したと見なした。

【0035】実験例4

実験例4では、実験例1と同様の条件で、異性化反応条件中の反応温度のみを代えて、反応経過時間5～10hrでの異性体率を求め、図4と表6に示す結果を得た。

【0036】

【表6】

反応温度 (°C)	異性体率 (%)
199.9	67.9
198.8	67.5
200.0	66.8
200.2	67.2
200.1	66.4
200.3	67.1
199.8	67.0
192.9	63.5
192.9	63.8
193.4	64.6
194.4	63.7
193.2	63.4
206.0	68.0
204.9	67.6
204.6	67.2
204.3	68.3
204.6	69.3
205.3	67.7
205.0	66.9
204.4	68.7

従来例

実験例3と同じ原料油を使用し、従来と同様な方法で原料油を前処理して有機硫黄の含有率を3質量ppmに低下させ、硫化水素を分離した後、実験例3と同じ条件で異性化反応を行って、異性体率が実験例3の終端と同じ60%になるまでの反応経過時間を測定したところ、550時間であった。

【0037】実験例1、2と比較実験例3、4との間の異性化軽質炭化水素油の異性体率の比較から、有機硫黄の含有率が30質量ppm以下の実験例1、2では、固体超強酸触媒の触媒活性の持続時間が、比較実験例3、4に比べて遙に長いことが判る。また、触媒活性の低下傾向が極めて緩やかであるから、触媒活性の持続時間は実用化に十分な長さであることが確認できた。また、実験例3と比較実験例3、4との比較から、原料ナフサ中の有機硫黄を硫化水素に変換することにより、触媒活性の持続時間が長くなることが判る。また、実験例4から、異性化反応温度が200°Cから206°Cの範囲では、固体超強酸触媒の異性化率はほぼ同じであることが判る。

更には、従来例と実験例3との比較から、本発明に係る異性化方法での固体超強酸触媒の触媒寿命と従来の異性化方法での固体超強酸触媒の触媒寿命とがほぼ同じであることが確認でき、これにより、本発明方法に従って、硫化水素の分離工程を省いて、転化した硫化水素を同伴する軽質炭化水素油を原料油として異性化しても固体超強酸触媒の触媒寿命は短くならないことが確認できた。

【0038】

- 【発明の効果】本発明方法によれば、軽質炭化水素油に水素化処理を施して軽質炭化水素油中の有機硫黄成分を硫化水素に転化する前処理工程を施した後、硫化水素を含有したままの軽質炭化水素油を特定した条件で異性化することにより、従来の異性化方法とほぼ同じ触媒寿命を維持しつつ、水素ガス費用、熱エネルギー費用及び動力費用を大幅に低減することができる。また、本発明方法では、C₇以上の重質分の分解反応を抑制して、かつ触媒のコーキングを抑制して触媒寿命を向上させることもできる。

【図面の簡単な説明】

- 20 【図1】本発明方法の実施形態例を実施する異性化装置の構成を示す概略フローシートである。

【図2】実験例1、2及び比較実験例1、2の異性化軽質炭化水素油の異性体率と反応経過時間との関係を示すグラフである。

【図3】実験例3及び比較実験例3、4の異性化軽質炭化水素油の異性体率と反応経過時間との関係を示すグラフである。

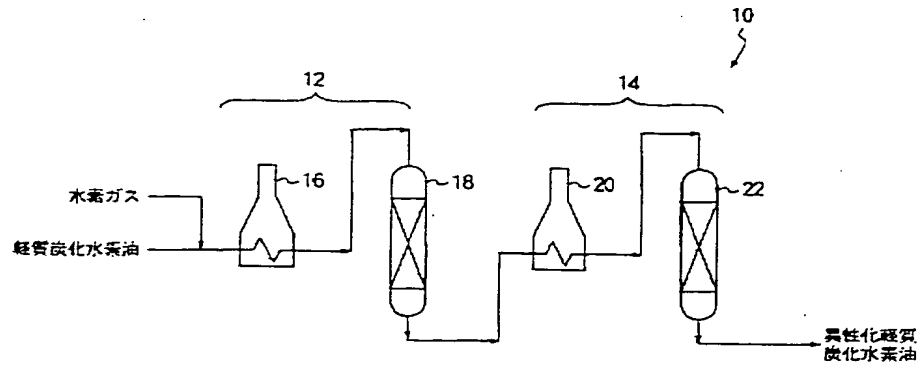
【図4】実験例4の異性化軽質炭化水素油の異性体率と反応温度との関係を示すグラフである。

- 30 【図5】従来の異性化方法を実施する異性化装置の構成を示す概略フローシートである。

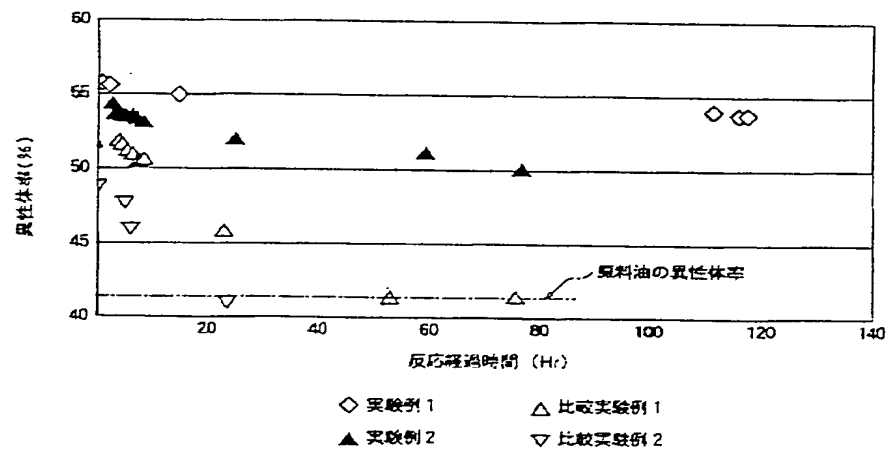
【符号の説明】

- 10 本発明方法の実施形態例を実施する異性化装置
 12 前処理装置
 14 異性化装置本体
 16 加熱炉
 18 水素化反応塔
 20 加熱炉
 22 異性化反応塔
 40 32 加熱炉
 34 水素化反応塔
 36 熱交換器又は冷却器
 38 気液分離槽
 40 蒸留塔
 42 加熱炉
 44 異性化反応塔

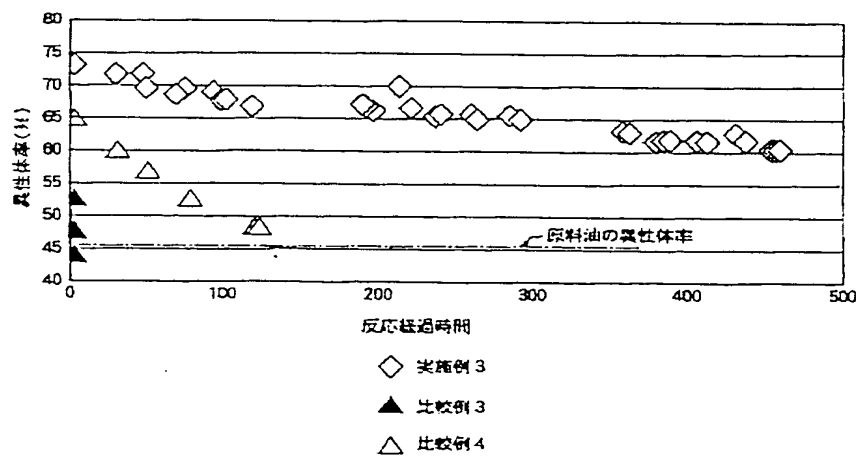
【図1】



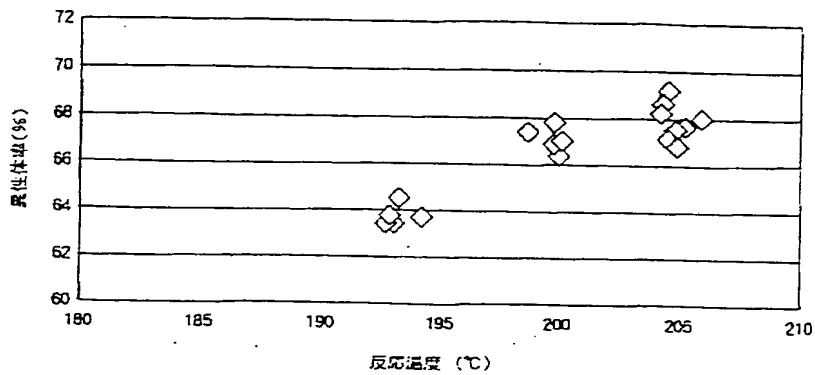
【図2】



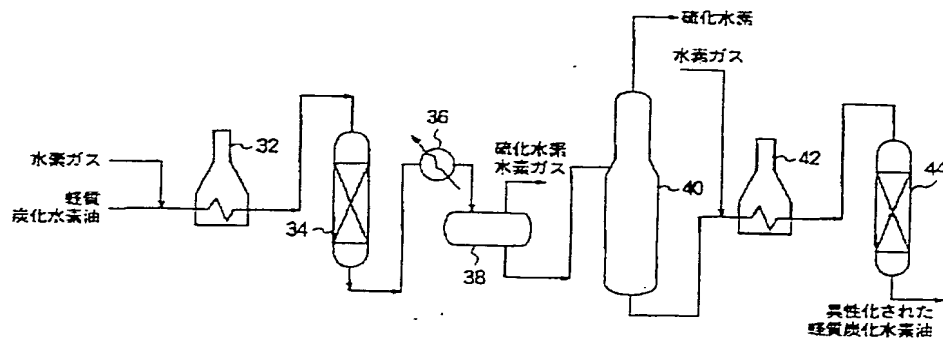
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 1 0 G 45/10
45/60
45/62
69/08

識別記号

F I

C 1 0 G 45/10
45/60
45/62
69/08

Z

(72) 発明者 川村 高宏

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72) 発明者 堂田 正彦

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72) 発明者 大塩 教保

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内